

特開平6-293895

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C11B 3/10		2115-4H		
	7/00	2115-4H		
C11C 1/08		2115-4H		
// C07B 63/00	F	7419-4H		
	C	7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平3-106410

(22)出願日 平成3年(1991)4月12日

(71)出願人 390025173

食品産業ハイセパレーション・システム技  
術研究組合  
東京都中央区日本橋小伝馬町17-17 峰澤  
金物ビル4階

(72)発明者 中島 信頼

神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重  
機械工業株式会社平塚研究所内

(72)発明者 山本 卓也

神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重  
機械工業株式会社平塚研究所内

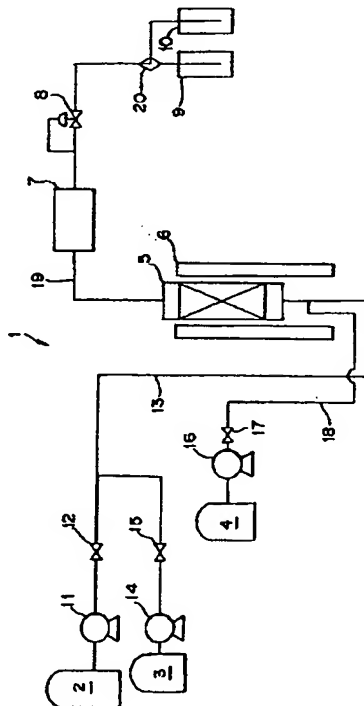
(74)代理人 弁理士 池澤 寛

(54)【発明の名称】 植物油からトリグリセリドを分離する方法

(57)【要約】

【目的】 アルカリを用いた従来の分離方法とは異なり、食品衛生上まったく無害な超臨界二酸化炭素などの超臨界状態の液体を用い、精製時のロスをきわめて小さくし、植物油中から遊離脂肪酸を除去するとともにトリグリセリドを分離濃縮可能な、植物油からトリグリセリドを分離する方法を提供すること。

【構成】 超臨界クロマトグラフィーを用い、トリグリセリドがシリカゲルなどの充填剤に吸着されやすく、遊離脂肪酸は逆に吸着されにくいことを利用したもので、シリカゲルなどの充填剤を充填した分離カラムに、超臨界二酸化炭素などの超臨界状態の液体とともに植物油を供給して溶解し、上記遊離脂肪酸およびトリグリセリドの該充填剤との吸着効果の差を利用して当該遊離脂肪酸とトリグリセリドとを分離することにより、植物油からトリグリセリドを分離する方法。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 植物油から遊離脂肪酸を分離するとともに、トリグリセリドを分離する植物油からトリグリセリドを分離する方法であって、

充填剤を充填した分離カラムに、超臨界状態の液体とともに植物油を供給して溶解し、前記遊離脂肪酸およびトリグリセリドの該充填剤との吸着効果の差を利用して当該遊離脂肪酸とトリグリセリドとを分離することにより、植物油からトリグリセリドを分離する方法。

【請求項2】 前記分離カラムに供給する前記超臨界状態の液体の操作条件として、操作温度を室温から80℃の範囲とするとともに、操作圧力を100Kg/cm<sup>2</sup>以上とすることを特徴とする請求項(1)記載の植物油からトリグリセリドを分離する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は植物油から遊離脂肪酸を除去するとともにトリグリセリドを分離する方法にかかわるもので、とくに超臨界二酸化炭素など超臨界状態の液体を利用した超臨界クロマトグラフィーによる植物油からトリグリセリドを分離する方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】植物油はその大部分がトリグリセリドから構成されているが、このトリグリセリドから遊離した脂肪酸も含んでいる。こうした植物油中の遊離脂肪酸は、植物油の風味、色合い、油の劣化状態などの品質を左右するため、トリグリセリドの分離濃縮にあたってこの遊離脂肪酸を除去することは必須の問題である。

【0003】従来の植物油の精製プロセスにおいて、植物油中から遊離脂肪酸を分離除去する代表的な方法は、アルカリを用いる方法である。しかしながら、アルカリの濃度や使用量によっては、有用なトリグリセリドも同時に除去されてしまうという問題がある。

【0004】すなわち、たとえばNaOH等のアルカリ水溶液を用い、これを油脂と混合接触させることにより、せっけん油滓やソープストックなどのアルカリフーツの形で遊離脂肪酸を油脂分と分離するものである。

【0005】こうした従来の分離工程では、アルカリの濃度が薄いと、エマルジョンを生じ、油脂分の分離が困難となる。逆にアルカリの濃度が濃いと、けん化が起こり、トリグリセリドが分離され、その損失が大きくなるという問題がある。

【0006】さらに従来の分離方法では、上記アルカリフーツの中に油脂が抱き込まれ、精製ロスが大きくなるという問題もあった。また、アルカリ廃液の処理の問題もある。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような諸問題にかんがみなされたもので、アルカリを用いた従来の分離方法とは異なり、食品衛生上まったく無害な超

臨界二酸化炭素などの超臨界状態の液体を用い、精製時のロスをきわめて小さくし、植物油中から遊離脂肪酸を除去するとともにトリグリセリドを分離濃縮可能な、植物油からトリグリセリドを分離する方法を提供することを課題とする。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、超臨界クロマトグラフィーを用い、トリグリセリドがシリカゲルなどの充填剤に吸着されやすく、遊離脂肪酸は逆に吸着されにくいことを利用したもので、植物油から遊離脂肪酸を分離するとともに、トリグリセリドを分離する植物油からトリグリセリドを分離する方法であって、シリカゲルなどの充填剤を充填した分離カラムに、超臨界二酸化炭素などの超臨界状態の液体とともに植物油を供給して溶解し、上記遊離脂肪酸およびトリグリセリドの該充填剤との吸着効果の差を利用して当該遊離脂肪酸とトリグリセリドとを分離することにより、植物油からトリグリセリドを分離する方法である。

【0009】なお上記分離カラムに供給する上記超臨界状態の液体の操作条件として、操作温度を室温から80℃の範囲とするとともに、操作圧力を100Kg/cm<sup>2</sup>以上とすることが望ましい。

【0010】図1にもとづき本発明をより具体的に説明する。図1は、本発明を実施するための分離装置1の一例を示す概略図であって、この分離装置1は液体二酸化炭素タンク2と、エチルアルコールやヘキサンなどの溶媒を収容した溶媒タンク3と、植物油の油脂タンク4と、分離カラム5および加熱装置6と、植物油中の成分検出器7と、圧力調整弁8と、遊離脂肪酸回収容器9と、トリグリセリド回収容器10とを有する。

【0011】二酸化炭素タンク2からは、ポンプ11、バルブ12および配管13を経て液体二酸化炭素を分離カラム5に供給する。この液体二酸化炭素については、加熱装置6によりその温度を調節するとともに圧力調整弁8によりその圧力を調節して超臨界状態として分離カラム5に供給する。

【0012】溶媒タンク3からはポンプ14、バルブ15および配管13を経て溶媒を分離カラム5に供給する。

【0013】油脂タンク4からはポンプ16、バルブ17および配管18を経て、分離の対象となる植物油の油脂を分離カラム5に供給する。

【0014】分離カラム5には吸着剤ないし充填剤として、たとえばシリカゲルを充填してあり、このシリカゲルに対するトリグリセリドあるいは遊離脂肪酸の吸着の差を利用してトリグリセリドと遊離脂肪酸とを分離する。

【0015】成分検出器7は、分離カラム5からの配管19中の植物油中の成分すなわちトリグリセリドおよび遊離脂肪酸をモニターするもので、たとえばそれぞれの

紫外線吸光度を検出することによりこれを行う。

【0016】配管19による流路内の圧力調整弁8を通過した成分については、切替えコック20を切り替えることにより遊離脂肪酸回収容器9あるいはトリグリセリド回収容器10に遊離脂肪酸あるいはトリグリセリドをそれぞれ回収するものである。

【0017】こうした構成の分離装置1を運転して植物油から遊離脂肪酸およびトリグリセリドを分離する工程を説明する。二酸化炭素タンク2からの液体二酸化炭素の温度および圧力を調整することによりこれを超臨界状態とし、分離カラム5に供給しておく。この超臨界二酸化炭素に油脂タンク4から植物油を随時混合し、分離カラム5に供給する。

【0018】超臨界状態の二酸化炭素に溶解した植物油中の成分は、分離カラム5中のシリカゲルとの吸着効果の差により時間的なずれを生じて分離カラム5から溶出してくる。

【0019】この分離カラム5から溶出してくる植物油中のトリグリセリドや遊離脂肪酸等の成分を成分検出器7によりモニターする。すなわち、図2に示すように、時間に対するトリグリセリドや遊離脂肪酸の紫外線吸光度の関係をグラフにすると、トリグリセリドはシリカゲルとの吸着効果が大きく、分離カラム5からの溶出には遊離脂肪酸より時間を要するため、遊離脂肪酸のピークの方が、トリグリセリドのピークの方より早く現れる。

【0020】次段の圧力調整弁8を通過した超臨界二酸化炭素は減圧されてガスとなり、それまで内部に溶解していた植物油の成分を析出する。

【0021】したがって、成分検出器7による上記モニターの結果にもとづいて切替えコック20を適宜切り替えることにより、遊離脂肪酸はこれを遊離脂肪酸回収容器9に、トリグリセリドはこれをトリグリセリド回収容器10にそれぞれ分離回収する。

【0022】なお、遊離脂肪酸が分離カラム5からの溶出を完了したのちに、切替えコック20をトリグリセリド回収容器10側として、配管19の流路をトリグリセリド回収容器10に切り替えとともに、溶媒タンク3からエチルアルコール、ヘキサン等の有機溶媒を分離カラム5に流入させることにより、分離カラム5内にまだ吸着保持されているトリグリセリドを洗浄除去し、分離カラム5からのトリグリセリドの溶出速度をあげるようにすることもできる。この場合には、トリグリセリド回収容器10に回収ののち、上記有機溶媒とトリグリセリドとを分離するものである。

【0023】本発明における分離カラム5の操作条件としては、植物油の注入量、および分離カラム5内のシリカゲルの充填量等に依存するが、加熱装置6における温度は室温から80℃が好適であり、圧力調整弁8による圧力は100Kg/cm<sup>2</sup>以上が好適である。

【0024】操作温度が80℃以上では植物油中の成分

の熱変質のおそれがある。また操作圧力が100Kg/cm<sup>2</sup>以下では、遊離脂肪酸の分離カラム5からの溶出時間が遅くなりすぎてトリグリセリドとの分離運転に支障をきたすおそれがある。

【0025】なお、超臨界二酸化炭素の内部に溶解していた植物油の成分を析出させるには、超臨界二酸化炭素に対する植物油中の成分の溶解力を低下させるのであれば、減圧させてもよいし、分離カラム5より下流側に加熱装置（図示せず）を設けてこれを昇温してもよい。

【0026】また、遊離脂肪酸とトリグリセリドとが分離される操作条件であれば、トリグリセリドが分離カラム5から溶出してくる前に植物油を数回にわたって供給することにより分離効率を向上させてもよいし、トリグリセリドが分離カラム5から溶出してから供給するようにしてもよい。

【0027】要するに分離カラム5の操作条件は、遊離脂肪酸とトリグリセリドとが効率的に分離されるようにこれを設定するもので、分離の状態を成分検出器7によりモニターする。

【0028】

【作用】本発明による植物油からトリグリセリドを分離する方法においては、植物油を超臨界二酸化炭素などの超臨界状態の液体に溶解した上で分離カラムに供給し、この分離カラムを通過する際にシリカゲルなどの充填剤との吸着効果の大小によりトリグリセリドと遊離脂肪酸とを分離する。すなわち、植物油中の遊離脂肪酸は比較的早く分離カラムから溶出し、トリグリセリドの溶出時間は遅く、この時間差を利用してそれぞれの成分を回収することができるので、トリグリセリドと遊離脂肪酸とを分離可能である。

【0029】したがって、トリグリセリドの損失を抑えて遊離脂肪酸との分離を可能とし、これを濃縮することができるとともに、アルカリなどの有害な溶液もこれを使用しないので、食品衛生上も好ましく、アルカリを含んだ廃液の処理に関する問題も回避可能である。

【0030】

【実施例】つぎに本発明の実施例を説明する。二酸化炭素タンク2から供給する液体二酸化炭素について圧力250Kg/cm<sup>2</sup>、温度40℃、および流量9ミリリットル/minとする。

【0031】分離カラム5はその直径6mmおよび長さ150mmとし、分離カラム5には充填剤としてシリカゲルを充填し、植物油としてひまわり油を1回に100マイクロリットル注入した。

【0032】このときの成分検出器7において記録した紫外線吸光度のクロマトグラムを図2に示す。図示のように遊離脂肪酸とトリグリセリドとの分離カラム5からの溶出時間には大きな差があり、植物油から容易に遊離脂肪酸を除去し、トリグリセリドを分離することができた。

### 【0033】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、超臨界二酸化炭素など超臨界状態の液体を用いて植物油を溶解した上で、分離カラムでの吸着効果の差を利用して遊離脂肪酸とトリグリセリドとの分離を行うようにしたので、従来のようなトリグリセリドの損失、アルカリを溶媒として用いる際の問題を回避して効率よくかつ安全にトリグリセリドの分離を行うことができる。

### 【0034】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による分離方法を実施するための分離装置1の概略図である。

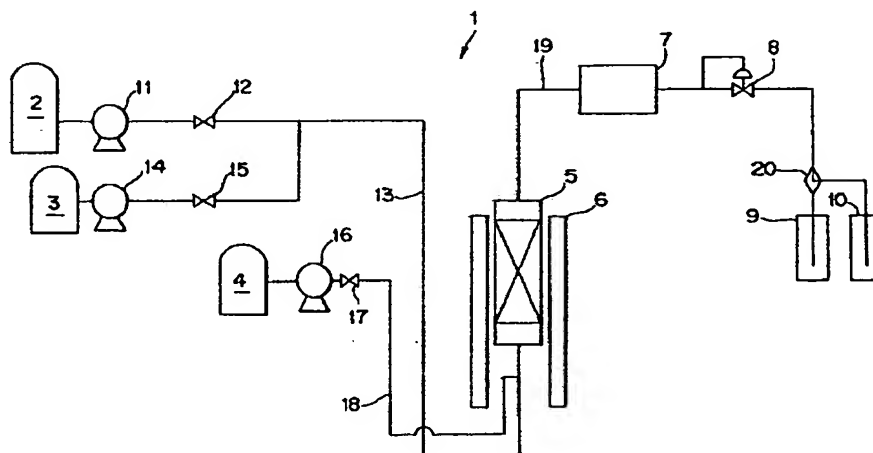
【図2】同、分離カラム5による遊離脂肪酸およびトリグリセリドの溶出状態を成分検出器7において記録した紫外線吸光度のクロマトグラムである。

【符号の説明】

- 1 分離装置
- 2 二酸化炭素タンク

- 3 溶媒タンク
- 4 油脂タンク
- 5 分離カラム
- 6 加熱装置
- 7 成分検出器
- 8 圧力調整弁
- 9 遊離脂肪酸回収容器
- 10 トリグリセリド回収容器
- 11 ポンプ
- 12 バルブ
- 13 配管
- 14 ポンプ
- 15 バルブ
- 16 ポンプ
- 17 バルブ
- 18 配管
- 19 配管
- 20 切替えコック

【図1】



【図2】

